



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09171821 A**(43) Date of publication of application: **30 . 06 . 97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/26
H01M 4/38
(21) Application number: **07333791**(22) Date of filing: **21 . 12 . 95**(71) Applicant: **TOYOTA AUTOM LOOM WORKS LTD**(72) Inventor: **TANAKA HIROSHI****(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize improvements in initial activating characteristic and internal conductivity by treating a hydrogen storage alloy powder with an acidic aqueous solution after treated with an alkaline aqueous solution.

SOLUTION: A hydrogen storage alloy powder treated with an alkaline aqueous solution is kneaded with a thickener or binder and water to form a paste, and the paste is adhered to a metal current collector, whereby a hydrogen

storage alloy electrode is manufactured. In this method of manufacturing the hydrogen storage alloy electrode, the hydrogen storage alloy powder is treated with an acidic aqueous solution after the treatment with the alkaline aqueous solution. Thus, a hydroxide film on the hydrogen storage alloy surface, particularly, an alkali-resisting metal-rich layer formed on the hydrogen storage alloy powder surface by the alkali treatment, for example, nickel hydroxide on the surface of nickel-rich layer is satisfactorily removed, whereby improvements in initial activating characteristic and internal conductivity can be realized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171821

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/26		H 0 1 M	J
	4/38			A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

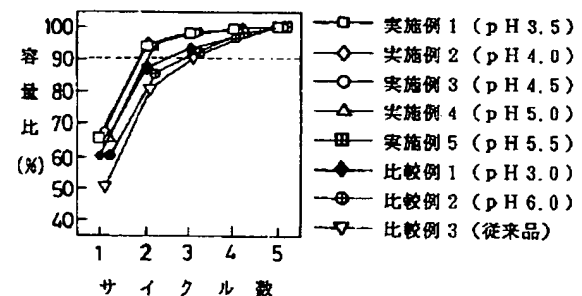
(21) 出願番号	特願平7-333791	(71) 出願人	000003218 株式会社豊田自動織機製作所 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)12月21日	(72) 発明者	田中 浩 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機製作所内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 初期活性化特性及び内部導電性を改善する、水素吸蔵合金電極の製造方法。

【解決手段】 アルカリ性水溶性で処理した水素吸蔵合金粉末を増粘材又は結着材及び水と混練してペーストを形成し、前記ペーストを金属集電体に被着して形成する水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記アルカリ性水溶液処理後、前記水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液で処理する、水素吸蔵合金電極の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ性水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末を増粘材又は結着材及び水と混練してペーストを形成し、前記ペーストを金属集電体に被着して形成する水素吸蔵合金電極の製造方法において、
前記アルカリ性水溶液処理後、前記水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液で処理することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 2】 アルカリ性水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末を増粘材又は結着材及び水と混練して形成したペーストを形成し、前記ペーストを金属集電体に被着して形成した電極半製品を酸性水溶液で処理することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 3】 水素吸蔵合金粉末を増粘材又は結着材及び水と混練してペーストを形成し、前記ペーストを金属集電体に被着して形成した電極半製品をアルカリ性水溶液で処理した後、酸性水溶液で処理することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 4】 前記水素吸蔵合金粉末又は前記電極半製品を前記アルカリ性水溶液処理後で前記酸性水溶液処理前に水洗する請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 5】 前記水素吸蔵合金粉末又は前記電極半製品を前記酸性水溶液処理後に水洗する請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 6】 前記酸性水溶液は pH 3.5～4.5 である請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵合金電極の製造方法に関し、詳しくはその初期活性化特性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えばニッケル金属水素化合物電池の負極として用いられる水素吸蔵合金電極は、従来、水素吸蔵合金粉末を結着材と混合して形成したペーストを金属集電体に被着して形成されている。この水素吸蔵合金電極の製造方法では水素吸蔵合金粉末の表面に形成される酸化物被膜が電池反応性、特にその初期活性化特性の低下要因となった。

【0003】 このため、特開昭 61-285658 号公報は、水素吸蔵合金粉末をアルカリ性水溶液で処理（浸漬、洗浄など）して合金表面のアルカリ性水溶液に溶解し易い金属成分（例えば易酸化性の Al など）やそれに付随する酸化物被膜を溶解したり脱落させたりして、水素吸蔵合金粉末の表面部にニッケルリッチ層を形成し、初期活性化特性を向上すること提案している。

【0004】 ただ、このようなアルカリ処理を行うと、水酸化物溶解度が小さい水素吸蔵合金粉末の金属成分の

水酸化物（例えば $Mm(OH)_2$ ）が水素吸蔵合金粉末表面に析出したり形成されたりしてその電池反応性、特にその初期活性化特性を低下させるという問題があった。更に、特開平 3-152868 号公報は特開昭 61-285658 号公報と同様に水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液で処理した後、アルカリ性水溶液で処理して初期活性化特性を改善することを提案し、特開平 5-101821 号公報は水素吸蔵合金粉末を高温アルカリ性水溶液で処理して初期活性化特性を一層改善することを提案し、特開平 5-13077 号公報は高温アルカリ性水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末を用いて形成した水素吸蔵合金電極を再度、高温アルカリ性水溶液で処理して初期活性化特性を改善することを提案している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した各公報の技術によれば、最終的に水素吸蔵合金粉末をアルカリ性水溶液で処理（アルカリ処理）する点では共通するので、このアルカリ処理後、水素吸蔵合金粉末表面に形成又は析出した水酸化物により電池活性特に初期活性化特性や内部導電性が低下するという問題が未解決となっていた。

【0006】 本発明は上記問題に着目してなされたものであり、アルカリ処理によりアルカリ電解液へ溶解し易い金属成分及び酸化物被膜を水素吸蔵合金粉末表面から予め除去するにもかかわらずアルカリ処理特有の問題である水素吸蔵合金粉末表面への水酸化物被膜の生成を抑止して初期活性化特性及び内部導電性の一層の向上が可能な水素吸蔵合金電極の製造方法を提供することを、その解決すべき課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の方法によれば、水素吸蔵合金粉末をアルカリ処理後、更に酸処理（酸性水溶液による浸漬、洗浄）するので、水素吸蔵合金粉末表面の水酸化物被膜、特にアルカリ処理により水素吸蔵合金粉末表面に形成された耐アルカリ金属のリッチ層、例えばニッケルリッチ層の表面のニッケル水酸化物などを良好に除去して、初期活性化特性及び内部導電性の向上を実現することができる。

【0008】 なお、ニッケルリッチとなった水素吸蔵合金粉末表面の金属成分のうち、イオン化傾向及び易酸化性が高いミッシュメタルなどの金属成分は酸性水溶液中に溶解するので、一層、水素吸蔵合金粉末表面のニッケルリッチ化を進行させることもできるので、このニッケルリッチな部分が触媒的に働き、合金表面の水素吸蔵放出反応すなわち、負極の充放電反応性を高めるといった効果を生じる。

【0009】 請求項 2 記載の方法によれば、アルカリ処理した水素吸蔵合金粉末で作製した電極半製品を酸処理するので、請求項 1 記載の方法と同様の効果を奏することができるとともに、この電極半製品作製までの工程中

において水素吸蔵合金粉末表面に形成された酸化物被膜なども除去できるという効果を奏する。請求項3記載の方法によれば、電極半製品をアルカリ処理後、更に酸処理するので、請求項2記載の方法と同様の効果を奏することができる。

【0010】請求項4記載の方法によれば請求項1乃至3記載の方法において更に、アルカリ処理後で酸処理前に水洗工程を介在させるので、酸処理時に無用な塩が水素吸蔵合金粉末表面に付着することがない。請求項5記載の方法によれば請求項1乃至4記載の方法において更に、酸処理後に水洗するので、水素吸蔵合金電極をその後、アルカリ電解液に浸漬しても無用な塩が水素吸蔵合金粉末表面に付着することがない。

【0011】請求項6記載の方法によれば請求項1乃至3記載の方法において更に、酸性水溶液はpH3.5～4.5とされる。酸性水溶液のpHが3.5以下であれば通常の処理時間（3～7分）内において水素吸蔵合金粉末の腐食が激しくなり、酸性水溶液のpHが4.5以上であれば通常の処理時間（3～7分）内において水素吸蔵合金粉末の除去が不十分となる。

【0012】なお、本発明において、アルカリ性水溶液としてはKOH、NaOH、LiOHなどのアルカリ金属水酸化水溶液が好適であり、酸性水溶液としては蟻酸や酢酸などの弱酸が好適である。また、水素吸蔵合金粉末としては、希土類形、チタン系、ジルコニウム系合金などを採用することができ、増粘材としては、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロースなどを採用することができ、結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエン共重合体などを採用することができ、電解液としては、KOH水溶液、KOH、LiOH混合水溶液、KOH、LiOH、NaOH混合水溶液などを採用することができ、集電体としては、発泡ニッケル、パンチングメタルなどを採用することができる。

【0013】

【発明を実施する形態】本発明の好適な態様を以下の実施例に基づいて説明する。組成が $MmNi_{3.6}Co_{0.75}Al_{0.3}Mn_{0.35}$ （ $La/Mm=0.6$ ）である水素吸蔵合金を機械粉砕して100メッシュ以下とした水素吸蔵合金粉末を90℃の6N KOH水溶液中に3時間、攪拌浸漬して合金表面をアルカリエッチングし、水洗した後、pHが3.5、4.0、4.5、5.0、5.5の5種類の蟻酸に10分間、浸漬し、水洗した後、乾燥（空气中）後、MC（メチルセルロース）2wt%水溶液を合金重量に対して20wt%加えて攪拌し、ペーストを形成した。

【0014】次に、このペーストを発泡ニッケル集電体（4cm×4cm、550g/m²）に充填し、70～80℃で乾燥し、ロールプレスにて厚さを0.6mmにした。得られた水素吸蔵合金電極をポリプロピレン不織

布からなるセパレータを介して一対の焼結式ニッケル極で挟持し、6N KOH水溶液に浸漬して負極理論容量が850mAhの負極規制電池を作製し、その後、負極理論容量を基準として0.1Cで15時間充電し、その後、0.2Cで0.9Vまで放電させる充放電サイクルを活性化処理のために実施した。

【0015】pHが3.5の蟻酸を用いて酸処理した電池を実施例1品とし、pHが4.0の蟻酸を用いて酸処理した電池を実施例2品とし、pHが4.5の蟻酸を用いて酸処理した電池を実施例3品とし、pHが5.0の蟻酸を用いて酸処理した電池を実施例4品とし、pHが5.5の蟻酸を用いて酸処理した電池を実施例5品とする。

【0016】比較例として、pHが3.0の蟻酸を用いて酸処理した他は上記と同じプロセスで作製した電池（比較例1品）と、pHが6.0の蟻酸を用いて酸処理した他は上記と同じプロセスで作製した電池（比較例2品）を作製し、更に上記蟻酸による酸処理を実施しない他は上記と同じプロセスで作製した電池（比較例3品）も作製した。

【0017】（結果1）各電池の5サイクル目までの初期活性化特性を図1に示す。図の容量比は5サイクルの容量密度（mAh/g）に対する比を意味する。なお、各例の5サイクル目の容量は表1に示すように279～285mAh/gであった。図1から各実施例は比較例品に対して、良好な初期活性化特性を有することがわかった。

【0018】

【表1】

サンプル	容量密度 (mAh/g)
実施例1品	283
実施例2品	284
実施例3品	284
実施例4品	285
実施例5品	284
比較例1品	282
比較例2品	282
比較例3品	279

（結果2）実施例1品の2サイクル目終了後の容量比

(%)と蟻酸のpHとの関係を図2に示す。

【0019】図2から浸漬時間5分程度ではpH3.5～5.5が適当であることがわかった。pHが4.5を超えると水酸化物被膜の除去が不十分となって初期活性化特性が劣化すると考えられる。また、pHが3.5を下回ると、合金表面のニッケルリッチ層の溶解が進行し、ニッケルリッチ層が薄くなる。ニッケルリッチ層が薄いと、ニッケルリッチ層のもつ初期活性化特性を向上する効果が小さくなるので、初期活性化特性が低下すると考えられる。

【0020】他の実施例を以下に説明する。集電体塗布前の水素吸蔵合金粉末ではなく電池組み込み前の水素吸蔵合金電極を蟻酸処理する以外は、上記実施例1～5品及び比較例1～3品と同じとして実施例6～10品と比較例4～5品を作製し、上記試験1～3と同じ試験を行った。

【0021】その結果を以下に示す。ただし、実施例6品は実施例1品と同じくpH3.5の蟻酸を用い、実施例7品は実施例2品と同じくpH4.0の蟻酸を用い、実施例8品は実施例3品と同じくpH4.5の蟻酸を用い、実施例9品は実施例4品と同じくpH5.0の蟻酸を用い、実施例10品は実施例5品と同じくpH5.5の蟻酸を用い、比較例4品は比較例1品と同じくpH3.0の蟻酸を用い、比較例5品は比較例2品と同じくpH6.0の蟻酸を用いた。

【0022】(結果3)各電池の5サイクル目までの初期活性化特性を図3に示す。図の容量比の意味は図1に同じである。なお、各例の5サイクル目の容量は表2に示すように280～285mAh/gであった。各実施例品は比較例品に対して、良好な初期活性化特性を有す

【0023】

【表2】

サンプル	容量密度 (mAh/g)
実施例6品	283
実施例7品	284
実施例8品	285
実施例9品	284
実施例10品	283
比較例4品	281
比較例5品	280

(結果4)実施例6品の2サイクル目終了後の容量比(%)と蟻酸のpHとの関係を図4に示す。

【0024】図4から浸漬時間5分程度ではpH3.5～5.5が適当であることがわかった。他の実施例を以下に説明する。集電体塗布前の水素吸蔵合金粉末ではなく電池組み込み前の水素吸蔵合金電極をアルカリ処理及び蟻酸処理する以外は、上記実施例1～5品及び比較例1～3品と同じとして上記試験1～3と同じ試験を行った。

【0025】その結果、アルカリ処理及び酸処理を水素吸蔵合金電極に対して行っても同様の効果が得られることがわかった。

【図面の簡単な説明】

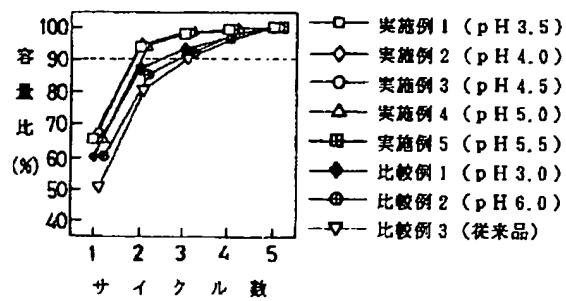
【図1】各電池の5サイクル目までの初期活性化特性を示す特性図である。

【図2】実施例1品の電池の2サイクル目の容量比と酸性水溶液のpHとの関係を示す特性図である。

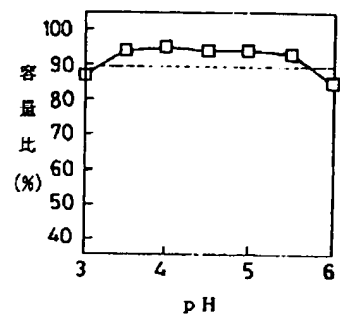
【図3】各電池の5サイクル目までの初期活性化特性を示す特性図である。

【図4】実施例6品の電池の2サイクル目の容量比と酸性水溶液のpHとの関係を示す特性図である。

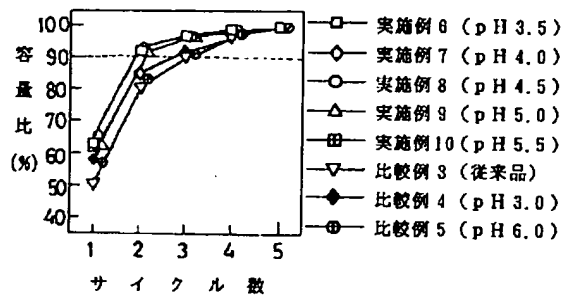
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

